Ueber die

elektrolytische Oxydation von Anilin

und einigen aromatischen Diaminen in alkalischer Lösung.

Dissertation

eingereicht

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

an der chemischen Abteilung
der Kgl. Technischen Hochschule zu München

von

Sigmund Klein
aus Nürnberg.

München 1902.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber die

elektrolytische Oxydation von Anilin

und einigen aromatischen Diaminen in alkalischer Lösung.

Dissertation

eingereicht

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

an der chemischen Abteilung
der Kgl. Technischen Hochschule zu München

von

Sigmund Klein
aus Nürnberg.

München 1902.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Referent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**
Korreferent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Vorliegende Arbeit wnrde in den Jahren 1898 und 1899 im elektrochemischen Laboratorium der K. technischen Hochschule München ausgeführt. Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer, von dem ich die Anregung hiezu erhielt, sage ich für seine wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0095

Einleitung.

Bekanntlich verläuft die Oxydation einfacher Amine der Benzolreiche verschieden, je nachdem sie in saurer oder in alkalischer Lösung stattfindet. Während Anilin durch Chromsäuregemisch direkt in Hydrochinon und Chinon verwandelt wird und mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Anilinschwarz und ähnliche Produkte liefert, entsteht andererseits bei der Oxydation mit Chlorkalk, dann mit Permanganat oder Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung vornehmlich Azobenzol. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung tritt hiebei, wie besonders von L. Hoogewerf und W. A. van Dorp[1]) gezeigt worden ist, als Nebenreaktion Abspaltung von Ammoniak und eine oxydative Aufspaltung des Benzolringes ein, so dass daneben auch Oxalsäure und Kohlensäure gebildet werden.

Ein ähnliches Verhalten ist nun auch bei der elektrolytischen Oxydation solcher Amine zu erwarten. In der That wird Anilin in saurer Lösung auch elektrolytisch zu Anilinschwarz oxydiert. Versuche jedoch, das Anilin und andere aromatische Amine in alkalischer Lösung der elektrolytischen Oxydation zu unterwerfen, sind bisher, wenigstens in einigermassen systematischer Weise, überhaupt noch nicht durchgeführt worden. Zwar hat C. Rotondi[2]) versucht, Anilin in

---

[1]) Hoogewerf und van Dorp, Ber. 10, 1936; Ber. 11, 1202.

[2]) Rotondi, Jhrb. f. Ch. 1884, 270.

ammoniakalischer Lösung auf elektrolytischem Wege zu oxydieren, und dabei beobachtet, dass an der Anode zuerst eine rötliche Substanz, danach aber ein teerartiger Körper ausgeschieden werden, und dass die Lösung selbst eine rötliche Färbung annimmt. Da Rotondi, trotzdem er eine Anzahl Reaktionsgleichungen aufstellt, über die Versuche keine näheren Angaben macht und die entstandenen Produkte nicht untersucht hat, wahrscheinlich weil er sie nicht zu isolieren vermochte, ist eine weitere Kritik und Berücksichtigung dieser Literaturangabe nicht möglich. Es ist natürlich klar, dass durch die Anwendung des Ammoniaks die Reaktion schon in rein chemischer Beziehung ausserordentlich kompliziert wurde, indem daraus durch Oxydation zum Teil salpetrige und Salpetersäure entstehen, welche ihrerseits mit dem Anilin in Reaktion treten.

Aus diesen Gründen hatte mich Herr Privatdozent Dr. Hans Hofer veranlasst, die elektrochemische Oxydation von Anilin in alkalischer Lösung, besonders in Bezug auf die Azobildung unter Zugrundelegung möglichst der Praxis angepasster Verhältnisse in systematischer Weise zu studieren und dieses Studium auch auf einige weitere einfach konstituierte aromatische Amine auszudehnen.

Ausser der Konstatierung der Azobildung selbst, und soweit angängig der Nebenreaktionen musste es als eine Hauptaufgabe betrachtet werden, die Einflüsse festzustellen, welche eine systematische Variation einerseits der Stromdichte und andererseits der Elektrolytkonzentration (hiemit auch gleichzeitig der Polspannung) auf die Stromausbeute bei der Bildung von Azokörpern zufolge haben. Aus erklärlichen Gründen wurde diese systematische Untersuchung vornehmlich am Anilin durchgeführt.

Die Bedingung, in alkalischer Lösung zu arbeiten, nötigte, da Wasser schon wegen seiner geringen Lösungsfähigkeit für aromatische Amine wenig geeignet war, und überdies bei Vor-

versuchen sich nicht bewährt hatte, zur Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel; in diesem ist Aetzkali relativ leicht löslich und zeigt darin auch eine genügende Leitfähigkeit. Ausserdem wird hiedurch die Mitwirkung von in der Lösung entstehendem Kaliumcarbonat vermieden, da dieses in Alkohol zur Ausscheidung gelangt.

Als Elektrodenmaterial konnte bei dieser Versuchsanordnung nur Eisen in Frage kommen, da bei Verwendung von Platin sich leicht Aldehyd bilden würde, der dann Veranlassung zur Entstehung von Aldehydharz und Kondensationsprodukten der Amine gibt.

Da die durch elektrolytische Oxydation entstehenden Azokörper an der Kathode leicht wieder reduziert werden konnten, wäre eigentlich eine Trennung der Polräume durch ein Diaphragma angebracht gewesen. Allein trotzdem wurde die Anwendung von Diaphragmen unterlassen und zwar aus den folgenden Gründen:

In erster Linie sind die meisten Diaphragmensubstanzen (hier kämen eigentlich nur poröse Thonzellen in Betracht) im alkalischen Elektrolyten nicht unveränderlich, sie geben dabei Körper (wie Kieselsäure) ab, welche selbst elektrolysiert werden und den anodischen Vorgang verändern.

Ausserdem gehen in die Thondiaphragmen nicht unbedeutende Quantitäten der elektrolytischen Produkte durch Aufsaugung über und entziehen sich dadurch der Bestimmung oder machen die Thonzelle für weitere Versuche unbrauchbar.

Ein schwerwiegender Nachteil der Diaphragmen, besonders im vorliegenden Falle, besteht darin, dass infolge der Elektroosmose und der Ionenwanderung der Elektrolyt in seiner Zusammensetzung sich sehr rasch ändert. Durch den ersteren Vorgang erfolgt, besonders bei schwachen Elektrolytkonzentrationen (wie sie hier aber gerade angewandt werden mussten) und der dadurch bedingten hohen Spannung die Wanderung der Lösung mit dem Strom durch das Diaphragma

hindurch in den Kathodenraum, so dass nach kurzer Zeit der ganze Anodenraum entleert und so die Elektrolyse unterbrochen würde. Infolge der Ionenwanderung aber wird, besonders wieder bei niederen Konzentrationen, sehr rasch eine Verschiebung der Elektrolytkonzentration in den beiden Polräumen in der Weise auftreten, dass der Anodenraum an Aetzkali und somit an wirksamen Hydroxylionen verarmt und der Kathodenraum sich daran anreichert. Hiedurch würden die angewandten Mischungsverhältnisse sich stetig ändern und ein Vergleich der erhaltenen Resultate unmöglich gemacht werden.

Durch die Weglassung des Diaphragmas war nun allerdings die Möglichkeit der Reduktion des an der Anode entstandenen Azokörpers und damit die Verringerung der Stromausbeute nicht ausgeschlossen. Nach theoretischer Ueberlegung kann aber ein solcher reduzierender Einfluss nur ganz unbedeutend sein, da die Reduktion des Azokörpers an Eisenkathoden nur sehr geringfügig und die Konzentration desselben überdies eine sehr geringe ist. Dies liess sich auch durch Benützung einer depolarisierenden Kupferoxydkathode konstatieren, indem die Erhöhung der Ausbeute nur 4—5 Prozent beträgt.

Unter Zugrundelegung der im vorstehenden besprochenen Anordnung versuchte ich nunmehr, die Bedingungen für die Bildung des Azokörpers beim Anilin, sowie den drei isomeren Phenylendiaminen und dem Para-Amidodimethylanilin festzustellen, und gleichzeitig andere dabei in einiger Menge auftretende Oxydationsprodukte zu charakterisieren.

An dieser Stelle möchte ich nur die hiebei gewonnenen Resultate in aller Kürze und im Zusammenhang besprechen; über die Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Die Erwartungen betreffs des chemischen Verlaufes der elektrolytischen Oxydation haben sich insofern erfüllt, als in

der That die Bildung von Azokörpern, in je nach den Bedingungen wechselndem Masse stattfindet. Aus den bisher gewonnenen Resultaten geht bereits deutlich hervor, dass hier eine ganz allgemeine Reaktion der Amidogruppe vorliegt. Aus Anilin entstand so Azobenzol, während die anderen untersuchten Amine, mit Ausnahme des Meta-Phenylendiamins, die dem Azobenzol entsprechenden substituierten Azoverbindungen lieferten; so entstanden glatt das bisher unbekannte 1,1'-Diamidoazobenzol, sowie das bereits bekannte 4,4'-Tetramethyldiamidoazobenzol.

Das starke Bestreben der Amidogruppe, unter diesen Bedingungen in der angegebenen Weise zu reagieren, dokumentierte sich auch dadurch, dass ausserdem noch Disazokörper gebildet wurden. Mit völliger Sicherheit konnte dies zwar nur beim Para-Diamidobenzol erwiesen werden, doch ist es kaum zu bezweifeln, dass auch bei der Oxydation der beiden anderen Diamine solche Körper entstanden sind.

Bestimmend für den Verlauf dieser Oxydationen war natürlich in erster Linie die chemische Natur des der Oxydation unterworfenen Körpers, d. h. seine Fähigkeit nach einer oder mehreren Richtungen oxydiert zu werden. In sehr ausgeprägter Weise zeigte sich dies beim Anilin, wo höher molekulare, nicht kristallisierende Stoffe zumeist in bedeutender Menge gebildet wurden. Nun ist beim Anilin der paraständige Wasserstoff besonders labil, und diese Stelle deshalb für oxydative Eingriffe und Umlagerungen sehr zugänglich. Ersetzt man dagegen den paraständigen Wasserstoff durch eine elektrolytisch und chemisch ziemlich neutrale Dimethylamidogruppe, wie es beim Para-Amidodimethylanilin der Fall ist, so geht die Bildung des Azokörpers unter den geeigneten Bedingungen ganz glatt von statten. In gleich interessanter Weise lässt sich ein solches Verhalten bei den Diaminen konstatieren.

Auch die entstandenen Azokörper weisen die gleiche Reihenfolge in Bezug auf den Grad oxydativer Empfindlichkeit auf,

wie es die Ausgangskörper thun. Von letzteren ist das Para-Phenylendiamin die beständigste Base, wahrscheinlich, weil hier wieder der paraständige Wasserstoff substituiert ist, hierauf folgt das Ortho-Diamin, während das Meta-Phenylendiamin am leichtesten und stärksten oxydativen Einflüssen unterliegt.

Erwähnenswert bei der elektrolytischen Oxydation des Anilins ist vor allem noch das Auftreten von Isonitril, Amidophenol sowie von Fettsäuren in geringer Menge.

Das Isonitril lässt sich zwar analytisch kaum nachweisen, trotzdem ist sein Auftreten nicht zweifelhaft. Es handelt sich, wie die starke physiologische Wirkung, dann das Nichtauftreten des Geruches nach niederen Aminen der Fettreihe bei der Verseifung vermuten lassen, wahrscheinlich um ein aromatisches Isonitril, und dasselbe entsteht, wie sich weiter leicht zeigen lässt, nicht durch die Elektrolyse selbst,[1]) sondern durch Selbstzersetzung eines komplizierten in Alkohol löslichen Nebenproduktes.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei der elektrolytischen Oxydation des Anilins kleine Mengen von Säuren der Fettreihe, und zwar hauptsächlich von $(C_4) - (C_6)$ entstehen; es wurden ferner Essigsäure sowie eine Säure mit gleichzeitigem Aldehydcharakter nachgewiesen. Ebenso ist Kohlensäure entstanden. Obwohl nun für die Entstehung dieser Substanzen, wenigstens teilweise die Bildung aus etwaigen Aldehydharzen nicht vollkommen ausgeschlossen erscheint, so lässt sich dieselbe doch in einfacher und naheliegender Weise durch eine Aufspaltung des Benzolringes erklären, denn auch bei der rein chemischen Oxydation in alkalischer Lösung findet dieselbe statt. Dabei kann auch gleichzeitig Reduktion stattgefunden haben, ganz ähnlich wie dies bei der von Drechsel ausgeführten Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen ange-

[1]) Vergl. Möller, Ztschr. f. E.-Ch. V, 463.

nommen wird, um so mehr als bei den vorliegenden Versuchen ein Diaphragma nicht vorhanden war.

Erwähnenswert ist noch die Bildung kleiner Mengen Eisenhydroxyd, dessen Entstehung durch elektrolytische Einwirkung der Anionen der Fettsäuren auf die Eisenanode und darauffolgende Fällung des Eisensalzes durch Alkali sich erklären liesse. Die Möglichkeit, dass hier auch Salpeter- oder salpetrige Säure, die man sich durch Oxydation von abgespaltenem Ammoniak entstanden denken kann, mitgewirkt hätte, liess sich nicht gut experimentell prüfen, weil Ammoniak kaum in Spuren konstatiert werden konnte.

Es ist an dieser Stelle nicht möglich, auch noch die theoretischen Betrachtungen über die hier obwaltenden elektrochemischen Verhältnisse darzulegen, denn dazu ist unbedingt die Kenntnis des experimentellen Materials notwendig. Es soll dies dann bei den einzelnen Körpern besonders besprochen werden, worauf ich hier hinweisen möchte.

Experimenteller Teil.

Zu den hier beschriebenen Versuchen verwendete ich folgende einfache Apparatur.

Als Elektrolysenzelle diente ein parallelepipedisches Glasgefäss von 15 cm Höhe, 9 cm Breite und 4,5 cm lichter Weite, welches durch einen Holzdeckel verschlossen wurde. An demselben waren in einer Entfernung von 3,2 cm voneinander zwei Elektroden aus Eisenblech befestigt, die je 11 cm hoch und 7 cm breit waren. Sie tauchten ca. 8,5 cm in die Elektrolytflüssigkeit ein, so dass die für die Elektrolyse in Betracht kommende einseitige Oberfläche 0,59 qcm betrug. Im Holzdeckel befanden sich noch zwei Oeffnungen, die eine zur Entnahme oder Einfüllung von Lösung, die andere war für die Einführung des Rührers, einem schmalen Eisenflügel, bestimmt, welcher in rasche Umdrehung versetzt wurde.

Die Elektrolytflüssigkeit wurde, wo nichts anderes bemerkt ist, auf folgende Weise hergestellt: In 300 ccm 96prozentigem Alkohol löste ich 10 g der betreffenden Substanz und setzte sodann eine bestimmte Anzahl ccm alkoholischer Kaliumhydroxydlösung von bestimmtem Gehalt hinzu. Die letztere, stets in frischem Zustand verwendete Lösung enthielt in 1 ccm 0,15 g Aetzkali. Durch eine systematische Aenderung der zugesetzten Menge dieser Lösung konnte also für jeden Versuch auch die Konzentration des wirksamen Hydroxyls in einfacher

Weise abgeändert werden; diese Variation erstreckte sich von $1 \times 0{,}15$ g bis zu $32 \times 0{,}15$ g Aetzkali bei Stromdichten von 0,17—2,7 Amp. pro qdm.

Da die Temperatur des Elektrolyten, welche während der Elektrolyse im Mittel 21—23° C. betragen sollte, bei Anwendung stärkerer Ströme sich bedeutend erhöhte, wurde in diesen Fällen der Apparat von aussen mit fliessendem Leitungswasser gekühlt.

Bei den Versuchen wurden verhältnismässig geringe Strommengen, gewöhnlich nur 6000 Coulombs = $1^2/_3$ Amp. Std., angewendet, um die Versuchsbedingungen, insbesondere auch die Konzentration des Amins, während der Dauer der Elektrolyse möglichst konstant zu erhalten.

Kurze Unterbrechungen in der Elektrolyse musste fast bei allen Versuchen stattfinden, um die Anode von anhaftenden Harzen und Niederschlägen zu befreien, welche durch die Elektrolyse gebildet wurden und den Uebergangswiderstand am positiven Pol beträchtlich erhöhen.

Die Messung der Stromstärke geschah mittels eines Edelmann'schen Galvanometers von einer Genauigkeit = 0,04 Amp., die Spannungsmessung meist mit einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer.

Anilin $C_6 H_5 NH_2$.

I. Versuchsreihe mit 0,1 Ampère Stromstärke.

1. Versuch.

Kalizusatz 0,15 g. — Spannung 12—17 Volt. — Temperatur während der Elektrolyse 22—25° C.

Sofort nach Beginn der Elektrolyse verbreiteten sich von der Anode aus rotbraune Wolken; der Elektrolyt färbte sich in kurzer Zeit dunkelbraun und wurde bald ganz undurchsichtig.

An der Anode traten keine Gasblasen (Sauerstoff) auf, während an der Kathode reichlich Wasserstoff entwickelt wurde.

Nach ca. $1^2/_3$ Amp. Std. wurde die Stromzufuhr, welche während des Versuchs öfter reguliert werden musste, endgültig unterbrochen. Der Elektrolyt roch durchdringend nach Isonitril. An der Anode hatte sich in ziemlicher Menge ein dunkler Körper niedergeschlagen, der gewaschen und getrocknet ein schwarzbraunes körniges Pulver darstellte, das etwas Eisenhydroxyd enthielt. Beim Filtrieren der Elektrolytflüssigkeit hinterblieb ein geringer, schwarzvioletter Rückstand. Der gesamte Niederschlag wurde zuerst mit wenig heissem Wasser, sodann mit 50 ccm Alkohol ausgezogen, getrocknet und als Anodenniederschlag zur Wägung gebracht.

Das Filtrat des Elektrolyten unterwarf ich der Wasserdampf-Destillation. Zunächst ging der Alkohol, welcher gelb gefärbt war und nach Isonitril roch, über. Sobald die ersten Tropfen einer Anilinemulsion im Destillat erschienen, wechselte ich die Vorlage. Gleichzeitig mit dem Anilin destillierten orangerote Tropfen, welche bald zu Blättchen oder gelblichen Nädelchen erstarrten. Als die Chlorkalkreaktion auf Anilin ausblieb, hielt ich die Destillation für beendet.

Das erste alkoholische Destillat wurde nun mit Salzsäure neutralisiert, dann sehr stark mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahiert; dieser Aetherauszug wurde mit dem des zweiten, ebenfalls salzsauer gemachten Destillates vereinigt und der gesamte Aetherauszug verdampft. Das zurückbleibende braune, stark nach Azobenzol riechende Oel wurde nochmals mit Wasserdampf übergetrieben und dadurch das Azobenzol in Form rotoranger charakteristischer Blättchen vom Smp. 68° erhalten. Die Menge des gewonnenen Azobenzols betrug 0,16/3 g. Der Rückstand von der ersten Wasserdampfdestillation bildete eine wässerige Flüssigkeit, welche teils flockige braune, teils harzige schwärzliche Massen enthielt. Dieselbe wurde in diesem Falle wie in den folgenden in einer Porzellanschale zur Trockne

verdampft und der Rückstand mit 50 ccm heissem Wasser ausgezogen. Das Filtrat extrahierte ich sodann mit Aether. Beim Abdampfen des ätherischen Auszuges trat vorübergehend ein Phenol-artiger Geruch auf, es hinterblieben nur Spuren eines rotviolett gefärbten Körpers. Die extrahierte Flüssigkeit, welche wahrscheinlich fettsaure Salze enthielt, wurde zur Trockne verdampft und später mit gleichartigen Portionen zur Untersuchung auf Fettsäure verwendet. Auch die Verarbeitung des obigen Abdampfrückstandes wird später für sich besprochen werden.

2. Versuch.

Kalizusatz 0,3 g. — Spannung 6—8 Volt.

Während der Elektrolyse traten keine neuen Erscheinungen auf; insbesondere war an der Anode noch keine Gasentwicklung bemerkbar. Die Verarbeitung des Elektrolyten geschah wie beim ersten Versuch. Das Azobenzol konnte diesmal infolge Verlustes nicht zur Wägung gebracht werden.

Der eingedampfte Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde wieder mit 50 ccm heissem Wasser extrahiert. Wegen des beim ersten Versuch beobachteten Phenol-artigen Geruches wurde diesmal der Auszug mit Schwefelsäure versetzt, worauf schwarzbraune Flocken ausfielen. Das Filtrat wurde mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Auszuges trat zuerst starker Geruch nach Essigsäure, dann Geruch nach homologen Fettsäuren, jedoch kein Phenolgeruch mehr auf. Zwecks annähernder Schätzung der Mengen dieser Säuren wurde der Aetherrückstand mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Zur Neutralisation des Destillates verbrauchte ich 10,9 ccm $\frac{N}{10}$ Kalilösung entsprechend 0,061 g Kali, so dass also nur ganz unbedeutende Quantitäten von Fettsäuren vorliegen.

3. Versuch.

Kalizusatz $2 \times 0{,}2$ g. — Spannung 6—8 Volt.

Die Ausbeute an Azobenzol betrug 0,19—0,20 g. Der wässerige Auszug des Abdampfrückstandes war schmutzig braunviolett gefärbt; er wurde mit Aether extrahiert. Der ätherische Auszug blieb jedoch im Gegnsatz zu dem zweiten Versuch ungefärbt und liess beim Verdunsten nichts zurück. Beim Versetzen des wässerigen Rückstandes von der Aetherextraktion mit Schwefelsäure fielen wieder bräunliche Flocken nieder. Das erwärmte Filtrat entwickelte einen eigentümlichen, etwas an Furol und zugleich ausgesprochen an Fettsäure erinnernden Geruch. Eine Prüfung auf Benzidin ergab völlige Abwesenheit desselben, wie vorauszusehen war.

4. Versuch.

Kalizusatz $4 \times 0{,}2$ g. — Spannung 4—6 Volt.

Die Erscheinungen während der Elektrolyse waren ziemlich dieselben wie bei den vorhergehenden Versuchen. Bei der Verarbeitung machte sich hingegen der Isonitrilgeruch bei weitem nicht mehr so bemerkbar als bei den bisherigen Versuchen. Das erhaltene Azobenzol wog 0,24—0,25 g. Es war diesmal nicht ganz rein, da der Smp. bei 64,5—65° lag.

Im wässerigen Auszug des Abdampfrückstandes war eine Prüfung auf Benzidin wiederum ergebnislos. Die Fettsäuren wurden darin durch Phosphorsäure freigemacht. Zur Neutralisation des Destillates verbrauchte ich 0.04/8 g NaOH; nach dem Abdampfen und Trocknen verblieben 0,155 g Natriumsalz, was etwa einer einbasischen Fettsäure von $C_5 - C_6$ entsprechen würde. Der durch Phosphorsäure ausgefällte Körper ist jetzt sowohl in Aether und Alkohol, als auch in Kalilauge unlöslich, scheint sich demnach in seiner Zusammensetzung wesentlich geändert zu haben.

5. Versuch.

Kalizusatz $8 \times 0{,}2$ g. — Spannung meist über 2 Volt, bis ca. 3 Volt.

An der Anode ist zum erstenmale eine deutliche, ziemlich starke Gasentwicklung zu beobachten. Im Zusammenhange hiemit tritt die Braunfärbung der Flüssigkeit nicht, wie bisher sogleich, sondern erst nach einiger Zeit ganz allmählich ein und bleibt die Flüssigkeit schliesslich immer noch durchscheinend. Unter diesen Bedingungen lässt also die Oxydationswirkung augenscheinlich stark nach. Dies bestätigen auch die Stromausbeuten, denn es wurden als Anodenprodukt nur mehr 0,025 g gegen 0,19—0,20 g, als Abdampfrückstand 0,25 g gegenüber 1,22—1,23 g beim Vorversuch erhalten, während die Azobenzolbildung am wenigsten beeinflusst wurde; ich erhielt diesmal 0,15—0,16 g Azobenzol, beim vorgehenden Versuch 0,24—0,25 g. Aus dem wässerigen Auszug des nicht flüchtigen Rückstandes von der Wasserdampfdestillation liess sich mit Aether eine Spur einer rötlichen Substanz ausziehen; beim Verdampfen des Aetherauszuges trat wieder ein vorübergehender, an Phenol erinnernder Geruch auf.

6. Versuch.

Kalizusatz $16 \times 0{,}15$ g $= 12 \times 0{,}2$ g. — Spannung stets unter 2 Volt.

Während der Elektrolyse sind am Elektrolyten ziemlich die gleichen Erscheinungen wie bei Nr. 5 zu beobachten. Die Rotbraunfärbung tritt noch langsamer ein; am positiven Pol findet starke Sauerstoffentwicklung statt.

Nach beendigter Elektrolyse zeigte sich, dass überhaupt kein Anodenniederschlag mehr entstanden war. Da anzunehmen war, dass dieser Anodenniederschlag wesentlich durch Weiteroxydation, zum Teil mit frischem Anilin, aus den in Alkohol

löslichen Körpern, mit Ausnahme des Azobenzols, gebildet wird, musste demnach auch der Abdampfrückstand sehr gering sein. In der That betrug derselbe nur mehr 0,02 g. Dagegen waren immer noch 0,075—0,08 g Azobenzol entstanden. Die Bildung des Letzteren findet demnach allein noch bei niederer Spannung statt, während jene der anderen Produkte wesentlich bei höherer Spannung eintritt.

Der Fettsäuregehalt wurde durch Titrieren ungefähr bestimmt; es wurden 16,5 ccm $\frac{N}{10}$ Na OH = 0,06/6 g Na OH verbraucht. Das Gewicht des getrockneten Natriumfettsalzes war 0,20 g. Das Verhältnis des Natriums zum Säurerest ist infolge dessen ziemlich dasselbe wie bei Versuch 4. Hieraus folgt ferner mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, dass diese Fettsäurebildung der Wirkung von atomistisch abgeschiedenem Sauerstoff zuzuschreiben ist, denn sonst müsste sich infolge Sinkens der Spannung der Gehalt oder die Qualität der Fettsäuren verändert haben; auch ist nach Nernst und Glaser die Ausscheidung des Sauerstoffions bereits bei 1,08 Volt bemerkbar, allerdings unter etwas günstigeren Bedingungen, als sie hier vorliegen.

II. Versuchsreihe mit 0,2 Ampère Stromstärke.

7. Versuch.

Kalizusatz $1 \times 0{,}15$ g. — Spannung ca. 38—40 Volt.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen mit 0,1 Amp. Stromstärke tritt hier an der Anode schwache Gasentwicklung auf. Sonst bleiben die Erscheinungen unverändert, der Elektrolyt nimmt auch sehr bald dunkelbraune Färbung an. Die Azobenzolausbeute beträgt hier 0,19—0,20 g gegenüber 0,16/3 g bei dem ersten Versuch mit 0,1 Amp. Es zeigt sich also hier trotz der gleichzeitigen Bildung von molekularem Sauerstoff eine verstärkte Wirkung des Hydro-

xyls gegenüber dem Anilin. Ueber den Einfluss, welchen die Spannung hiebei ausüben könnte, verweise ich auf den theoretischen Teil. Letzterer Einfluss besteht jedenfalls nicht für die Bildung der Nebenprodukte, da die Summe derselben bei beiden Versuchen ziemlich konstant ist und ca. 1,7 g beträgt, wovon 0,69/5 g auf den Anodenniederschlag, 0,99/7 g auf den ausgelaugten Abdampfrückstand entfallen. Der Letztere wird bei ca. 90°, z. B. in kochendem Wasser weich und plastisch. Dieses Verhalten ist hier das erstemal zu beobachten und erschwert die Verarbeitung sowie die genauere Wägung dieses Rückstandes. Beim Eindampfen des wässerigen nicht flüchtigen Rückstandes der Wasserdampfdestillation scheint Zersetzung unter Abgabe von Isonitril einzutreten. Die gleiche Zersetzung erleidet der Abdampfrückstand auch beim Erhitzen; dabei lässt sich während sehr langer Zeit der Geruch des Isonitrils konstatieren. Hiedurch ist erwiesen, dass das Isonitril seine Entstehung einer (sekundären) chemischen Zersetzung von Oxydationsprodukten des Anilins indulinartiger Natur verdankt.

8. Versuch.

Kalizusatz $2 \times 0{,}15$ g. — Spannung ca. 32 Volt. — Temperatur des Elektrolyten 33°, Aussentemperatur 21°.

An der Anode tritt mässige Gasentwicklung auf; der Elektrolyt färbt sich sogleich rot. — Im Verlaufe der Elektrolyse war es nötig, ca. 0,4 — 0,5 g Kali zuzusetzen, um die Klemmenspannung konstant erhalten zu können; die Stromstärke wurde hiebei nicht mehr durch äussere Widerstandsänderung reguliert.

Jedesmal nach dem Abkratzen der Anode zur Entfernung des dieselbe bedeckenden Niederschlages nahm bald darauf der Uebergangswiderstand beträchtlich zu, indem die Anode sich rasch wieder mit einem Ueberzug bedeckte.

Nach dem Trocknen des Niederschlages zeigte er sich nicht mehr von körniger, sondern mehr harzartiger Natur. Seine Menge hatte jedoch nicht zu-, sondern abgenommen und betrug 0,18—0,19 g. Der diesesmal so störend wirkende Uebergangswiderstand an der Anode war also durch den in seiner Zusammensetzung veränderten Anodenniederschlag veranlasst worden. An Azobenzol wurde bei diesem Versuch 0,23—0,24 g erhalten, es ist also eine nicht unbedeutende Zunahme gegenüber dem vorigen Versuch zu konstatieren. Der ausgelaugte Abdampfrückstand betrug 1,18—1,19 g. Infolge des starken Kaliverbrauches während der Elektrolyse scheint bei diesem Versuch eine starke Verbrennung des Anilinmoleküls zu Kohlensäure stattgefunden zu haben. Hiefür spricht auch der Umstand, dass nach beendigter Elektrolyse sowohl bei diesem Versuch, als auch bei solchen mit sehr kurzer Zeitdauer (höherer Stromdichte) sehr viel ausgeschiedenes Kaliumkarbonat sich vorfindet, dessen Entstehung, wie durch vergleichende Versuche festgestellt wurde, nicht allein von einer Kohlensäureaufnahme des Alkalis aus der Luft herrühren kann.

9. Versuch.

Kalizusatz $4 \times 0{,}15$ g. — Spannung 16,8—17 Volt.

Auch bei diesem Versuch trat ein ein ziemlich grosser Verbrauch von Kaliumhydroxyd ein, so dass während der Versuchsdauer etwa 0,3—0,4 g frischen alkoholischen Kalis zugesetzt werden mussten, um Spannung und Stromstärke auf gleicher Höhe wie am Anfang zu erhalten.

Die Azobenzolausbeute war diesmal noch höher als beim achten Versuch; sie betrug 0,26—0,265 g. Diese Vermehrung kann also nur mit der erhöhten Hydroxylkonzentration des Elektrolyten im Zusammenhang stehen, da die Stromdichte und Strommenge die gleiche blieb und die Spannung abgenommen hat. Der Anodenniederschlag hat gegen Versuch

acht abgenommen, er beträgt 0,15 g gegen 0,19—0,20 g. Bei der Verarbeitung des Elektrolyten trat ein sehr starker Isonitrilgeruch auf.

10. Versuch.

Kalizusatz 8 × 0,15 g. — Spannung ca. 16 Volt.

Trotz dieser hohen Spannung betrug der Anodenniederschlag nur noch 0,07—0,09 g, während die Azobenzolausbeute 0,25 g wog. Der Abdampfrückstand konnte wegen seiner klebrigen Beschaffenheit nicht mehr vollständig aus Kolben und Schale entfernt werden; eine Bestimmung musste daher unterbleiben.

11. Versuch.

Kalizusatz 16 × 0,15 g. — Spannung 6,2 Volt.

Das Gewicht des Anodenniederschlages betrug ca. 0,02 g, das des Azobenzols 0,11/5—0,12 g; der Abdampfrückstand war fast Null. Wiederum ist hieraus deutlich der Einfluss der Spannung auf die Bildung der Nebenprodukte ersichtlich.

Eine ausführliche Erörterung dieser Verhältnisse erfolgt im theoretischen Teile.

Ausser diesen Versuchen wurden noch eine grössere Anzahl analoger angestellt, bei denen Stromstärken von 0,4, 0,8—1,6 Amp. verwendet wurden. Dieselben bieten jedoch in ihrem Verlaufe nichts wesentlich Neues mehr dar, die dabei erhaltenen quantitativen Ergebnisse finden sich in der später folgenden Tabelle zusammengestellt.

Ausser diesen systematischen Versuchen wurden noch zwei Versuche mit depolarisierender Kupferoxydkathode, sowie ein Dauerversuch mit der doppelten Strommenge ca. $3^1/_3$ Amp.-Stunden angestellt.

Versuche mit Kupferoxyd-Kathoden.

Die Kupferoxyd-Kathode war von etwa gleichen Dimensionen wie die Anode und bestand aus einem zusammenge-

falteten gut vernähten Kupferdrahtnetz, das mit grobstengeligem Kupferoxyd, so wie dasselbe zu den Elementaranalysen verwendet wird, ausgefüllt war. Diese Kathode wurde längere Zeit ausgeglüht und war sodann zum Gebrauche fertig.

1. Versuch.

Kalizusatz $16 \times 0{,}15$ g — Stromstärke 0,4 Amp.
Spannung 10,9 Volt.

Bei der Elektrolyse traten keine bemerkenswerten Erscheinungen auf. Das gewonnene Azobenzol war von grosser Reinheit und wog 0,45 g = 11,9 % Stromausbeute gegen 0,32/5 — 0,33 g = 15,9 % Stromausbeute bei dem analogen Versuch ohne depolarisierende Kathode. Der geringe Unterschied von 4 % in der Stromausbeute zeigt, dass die Reduktion des gebildeten Azobenzols unter den angewandten Bedingungen nur in geringem Masse stattfindet. — Eine Veränderung der anderen Produkte, resp. vor allem das Auftreten neuer Produkte war nicht zu beobachten; der Anodenniederschlag betrug 0,30 — 0,34 g, der Abdampfrückstand ca. 1,0 g.

2. Versuch.

Kalizusatz $32 \times 0{,}15$ — Stromstärke 0,8 Amp.
Spannung 12,5 Volt.

Auch hier tritt eine nicht sehr beträchtliche Erhöhung der Azobenzolausbeute von ca. 5,5 % ein, somit ist die reduzierende Wirkung bei dieser Stromdichte und Spannung etwas höher. Noch ein weiterer Versuch, bei dem die Strommenge auf die doppelte vergrössert wurde, dürfte erwähnenswerth sein.

Versuch.

Kalizusatz $8 \times 0{,}2$ g. — Stromstärke 0,1 Amp.
Spannung 3 — 5 — 8 Volt.

Bei diesem Versuche, welcher dem fünften Versuche mit 0,1 Amp. Stromstärke entspricht, wurden anstatt der theoretisch

zu erwartenden $2 \times 0{,}15/5$ g Azobenzol ca. $3 \times 0{,}155$, nämlich 0,47 g Ausbeute erhalten. Dies erklärt sich einfach dadurch, dass sehr bald infolge Bildung von Kaliumcarbonat die Hydroxylkonzentration in dem Elektrolyten abnahm, wie es ja auch die Spannungsmessungen anzeigten. Hiedurch näherten sich die Bedingungen denen des Versuches Nr. 3 mit 6—8 Volt Spannung, der bei 6000 Coulombs das Maximum der Azobenzolbildung für 0,1 Amp. Stromstärke nämlich 0,24/5 g lieferte. —

Untersuchung einiger Nebenprodukte.

Wie bereits öfters erwähnt, trat in der elektrolysierten Flüssigkeit sowie beim Erwärmen des Abdampfrückstandes meist ein intensiver Isonitrilgeruch auf. Daher prüfte ich mitunter auf Isonitril, indem ich die ätherischen Auszüge, welche das Azobenzol enthielten, mit verdünnter Schwefelsäure destillierte, um im Rückstand die durch Verseifung gebildete Ameisensäure nachweisen zu können. Obwohl beim Destillieren dieses Rückstandes mit Wasserdampf das Destillat meist schwach sauer reagierte, liess sich doch darin durch die Reaktion mit Quecksilberchlorid für gewöhnlich keine Spur von Ameisensäure nachweisen; nur ein einzigesmal glaubte ich eine schwache Trübung erhalten zu haben. Die Menge des vorhandenen Isonitrils muss daher eine äusserst geringe gewesen sein. Da nun trotzdem die physiologische Wirkung eine sehr kräftige war, ferner weil beim Uebersättigen der schwefelsauren Destillationsrückstände mit Alkali und Erwärmen niemals ein Geruch nach Alkylaminen auftrat, dürfte es einigermassen wahrscheinlich sein, dass das vorliegende Isonitril der aromatischen Reihe angehört.

Im ersten alkoholischen Destillat wurde ausserdem öfters auf Ammoniak geprüft, welches durch Abspaltung der Amidogruppe infolge der Oxydationswirkung entstanden sein könnte. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Ausziehen des angesäuer-

ten, stark mit Wasser verdünnten Destillates mit Aether die verbleibende wässerige Flüssigkeit eingedampft, dann mit Alkali versetzt und nun kürzere Zeit destilliert. Das Destillat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, worin Chlorammonium nicht löslich ist. Da ich hiebei einmal eine geringe Trübung zu beobachten glaubte, filtrierte ich durch ein kleines Filterchen und übergoss hierauf letzteres mit etwas warmer Kaliumhydroxydlösung; dabei trat deutlich der Geruch nach Ammoniak auf, und rotes Lackmuspapier wurde schwach gebläut; es dürfte also die Gegenwart von Spuren Ammoniaks bewiesen sein.

Ein weiteres Nebenprodukt — wie schon früher angegeben aus Fettsäuren bestehend — jedoch auch nur in ziemlich geringer Menge, lag in dem wässerigen Auszuge des Abdampfrückstandes vor. Zur Gewinnung dieser Säuren wurden die Auszüge, welche natürlich Kalisalze enthalten, mit Phosphorsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert, das saure Destillat mit Soda oder Natronlauge neutralisiert und abgedampft. Die Menge des erhaltenen Salzes war sehr unbedeutend, so dass ich nur qualitative Reaktionen damit vornehmen konnte. Bemerkenswert ist, dass in dem Salzgemisch das Salz einer leicht oxydablen Säure vorliegt, indem ammoniakalische Silberlösung davon reduziert wurde. Welcher Art diese Säure ist, konnte nicht festgestellt werden. Ameisensäure war nicht vorhanden, dagegen dürfte Essigsäure anwesend sein, wenigstens trat die Kakodyl- und Essigesterreaktion sehr gut ein.

In der Hauptsache dürfte Buttersäure oder Capronsäure entstanden sein, wie sich schon aus dem Geruch der aus dem Salz freigemachten Säuren erkennen liess. Auch die Resultate der Titration weisen auf das Vorhandensein von Fettsäuren mit 4—6 Kohlenstoffatomen hin. Durch Kristallisationsversuche der Bariumsalze aus Wasser erhielt ich schliesslich

mikroskopische Prismen mit vorherrschender Basis, einige mit Pyramidenenden; der grössere Teil war nicht kristallisiert, sondern flockig. Die Gegenwart von Propionsäure scheint nach diesen Verhalten der Salze kaum wahrscheinlich, dagegen könnten die Prismen N-buttersaures Barium, die Nädelchen N-capronsaures Salz vorstellen.

Ausser der Konstatierung der bisher besprochenen Nebenprodukte handelte es sich noch wesentlich um die eingehendere chemische Untersuchung derjenigen, in etwas grösseren Mengen entstandenen, höher molekularen Substanzen, welche sich bei der Elektrolyse, meist unter höheren Spannungsbedingungen, gebildet hatten und als Anodenniederschlag und im Abdampfrückstand auftreten.

Der durch die Elektrolyse entstandene, in Alkohol unlösliche oder schwerlösliche anodische Niederschlag wurde zur Entfernung des Kaliumcarbonats mit wenig heissem Wasser und dann noch mit etwas Alkohol nachgewaschen, im Trockenschrank getrocknet, sodann gewogen und für die spätere Untersuchung aufbewahrt. Mit Erhöhung der Stromdichte veränderten diese Niederschläge ihren äusseren Charakter sehr wesentlich, die anfangs braune Farbe wurde dunkel bis schwarz, die zuerst körnige Beschaffenheit harzartig. Deshalb wurden nur diejenigen Produkte zusammen näher untersucht, welche bis zu incl. 0,4 Amp. Stromstärke entstanden waren. Für eine umfassende Untersuchung war die Menge des Materials eine viel zu geringe, es lässt sich daher nur folgendes in qualitativer Hinsicht angeben:

Durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln stellte ich fest, dass dieses Produkt, wie vorauszusehen war, ein Gemisch verschiedener hochmolekularer Substanzen ist; es löst sich zumeist fast völlig in Anilin mit brauner bis dunkelbrauner Farbe. Hiebei bleiben braune Flocken zurück, die in der Hauptsache aus Eisenhydroxyd bestehen; das

Letztere liess sich auch stets durch Veraschung der einzelnen Anodenniederschläge nachweisen.

Das Gemenge löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelbrauner, beim Verdünnen violett werdender Farbe auf. Ein Niederschlag wurde dabei nicht beobachtet.

Das im Abdampfrückstand vorhandene Produkt bildet den Hauptteil der Verbindungen, welche bei der Oxydation des Anilins entstanden; es stellt die alkohollöslichen, nicht mit Wasserdampf flüchtigen Körper dar. Nach dem Abdampfen des Destillationsrückstandes und Ausziehen desselben mit ca. 50 ccm heissem Wasser zwecks Entfernung der löslichen Kalisalze wurde das hienach erhaltene dunkel bis schwarz gefärbte Harz, soweit dies seine Beschaffenheit zuliess, im Trockenschrank getrocknet, dann gewogen und einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Es würde zu viel Raum beanspruchen, diese Untersuchung, da sie doch trotz der Mühe, welche ich darauf verwendete, kein sicheres Resultat ergab, näher zu schildern. Ich beschränke mich deshalb darauf, diejenigen Produkte, welche von einigem Interesse sind, hier anzuführen.

1.) Beim Behandeln des Abdampfrückstandes mit Aether wurde ein roter, lackartiger Körper in geringer Menge isoliert, der stärkeren Isonitrilgeruch besass, sich mit tiefvioletter, intensiver Farbe in Aether löste, durch Reduktionsmittel sogleich entfärbt, und durch den Luftsauerstoff dann rasch wieder zum Farbstoff oxydiert wurde. In Wasser ist derselbe mit rötlicher Farbe schwer löslich.

2.) Beim Ausschütteln des Gesamtproduktes mit kaltem Benzol hinterblieb als alleiniger Rückstand gegen 1 g eines sschwarzblauen, violett metallisch schimmernden Körpers. Derselbe ist im Alkohol und Eisessig schwer löslich, zeigt äusserlich viel Aehnlichkeit mit den Anilidochinonen, ist aber nach den Reaktionen von denselben verschieden. Er färbt konzentrierte Schwefelsäure azobraun (beim Verdünnen langsam

braungelb werdend), mässig konzentrierte Salzsäure schon in den geringsten Mengen schön violett, bildet eine Art Leukoverbindung und wird durch stärkere Reduktion wahrscheinlich vollständig zerlegt. Die Reduktion, welche mit Zinkstaub und Eisessig vorgenommen wurde, ging nur sehr langsam von statten. Der mit Aether aus der alkalisch gemachten, nur mehr schwach bräunlich gefärbten Lösung extrahierte Körper färbte sich an der Luft rasch tief braun, roch kresolartig und nach Amidophenol; beim Erwärmen entstanden stechend riechende Dämpfe. In Wasser gebracht, erschien eine milchige Trübung; Chlorkalklösung wurde zuerst kurz hellviolett, dann vorübergehend braun gefärbt. — Irgend eine einheitliche, chemische Substanz liess sich aber nicht daraus gewinnen, es scheint also hier eine Anzahl komplizierter Oxydations- und Substitutionsprodukte des Anilins vorzuliegen, deren Untersuchung nur bei Aufwand grösserer Materialmengen durchzuführen wäre.

3.) Durch fraktionierte Fällungen der benzolischen Lösung mit Benzin wurden verschieden gefärbte Anteile flockiger Substanzen von sehr verschiedener Basizität erhalten. Eine nähere Untersuchung war unmöglich, da die ausgefallenen Körper nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

4.) Die in der Benzol-Benzinlösung gebliebenen Substanzen wurden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (zuletzt im Vakuum) successive mit Salzsäure ausgelaugt und die einzelnen Anteile hierauf mit Alkali fraktioniert gefällt. Bei dieser Fällung trat gewöhnlich Farbenumschlag von violett über blau und grün nach braun hin ein. Es wurden hiedurch noch folgende basische Substanzen erhalten:

a) in sehr geringer Menge ein hellvioletter flockiger Körper, ohne charakteristische Reaktion.

b) in ziemlicher Menge schmierige und flockige Körper von verschieden starker Basizität, welche sich in Salzsäure violett, braun bis dunkel violett lösen und durch Alkali,

sowie teilweise hydrolytisch, als hellgrünstichige Basen gefällt werden. Einige dieser Endprodukte zeigen ein kräftiges Färbevermögen und auch hierin Aehnlichkeit mit Emeraldin.

Aus theoretischen Ueberlegungen wurden nachträglich auch Versuche mit höheren Anilin- und ein anderer mit geringeren Anilinmengen durchgeführt, deren Resultate in der folgenden Tabelle angegeben sind. Bei zwei Versuchen dieser Art (Nr. 25 und 26 der Tabelle) liess sich mit Bestimmtheit eine neu auftretende Verbindung, p-Amidophenol, nachweisen.

Tabelle der Oxydationsversuche mit Anilin.

Strommenge 6000 Coulombs.

Reihe und Nr.	Stromstärke in Amp.	KOH Zusatz in Gramm	Spannung in Volt	Azobenzol in Gramm	Azobenzol-Stromausbeute in Prozent	Anodenniederschlag in Gramm	A... i...
R. I.							
1	0,1	0,15	11—17	0,16(3	5,75	0,75	
2	0,1	0,30	6—8	—	—	0,22	
3	0,1	0,40	6—8	0,19(7	6,95	0,25	
4	0,1	0,80	4—6	0,24(5	8,48	0,19(5	
5	0,1	1,6	ca. 2—3	0,15(5	5,47	0,02(5	
6	0,1	2,4	unter 2	0,075	2,65	0	c
R. II.							
7	0,2	0,15	ca. 40	0,19(7	6,95	0,69(5	
8	0,2	0,3	32	0,23(7	8,36	0,18(3	
9	0,2	0,6	16,8—17	0,26(3	9,27	0,15	
10	0,2	1,2	ca. 12—16	0,25	8,75	0,08	
11	0,2	2,4	6,2	0,11(7	4,13	0,02	
R. III							
12	0,4	0,6	38,3—40	0,32(5	11,46	0,41	
13	0,4	1,2	21,5	0,34(8	12,26	0,10(8	
14	0,4	2,4	13,8	0,33(8	11,92	0,44(2	
R. IV.							
15	0,8	1,2	41,7	0,25	8,75	—	
16	0,8	2,4	23,5	0,373	13,15	0,13(5	
17	0,8	4,8	9	0,14(3	5,04	0,02	
R. V.							
18	1,6	2,4	42,5	0,295	10,40	—	
19	1,6	4,8	27	0,305	10,75	0,09	
20	1,6	7,2	18,7—20	0,19	6,70	—	
			Versuche mit Cu O-Kathoden.				
21	0,4	2,4	10,9	0,45	15,87	0,34	
22	0,8	4,8	12,5	0,298	10,51	ca. 0,2(6	
			Versuch mit 2 × 6000 Coulombs.				
23	0,1	1,6	3—5—8	0,47	16,57	ca. 0,7(2	
			Versuche mit Aenderung der Anilinkonzentration.				
24	0,1	2,4	4,2	0,32(2	11,35	—	
25	0,1	2,4	8,0	0,55	19,25	—	
26	0,8	2,4	19,5—24,2	0,13(5	2,97	—	
27	0,8	2,4	23,5—26	0,20(8	7,33	0,13(5	
28	0,8	4,8	15,8	0,12	4,23	—	

Theoretische Betrachtung der quantitativen Versuchsergebnisse.

Da die Stromausbeute bei der Bildung von Azobenzol nur 2,65—12,26 % der theoretischen beträgt, könnte es zunächst scheinen, als ob die Bildung dieses Körpers durch den Oxydations-Vorgang nur von nebensächlicher Bedeutung sei. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Im Gegenteil zeigt gerade diese Reaktion eine streng gesetzmässige Abhängigkeit von der Stromdichte und der Konzentration der Hydroxylionen, die sich folgendermassen ausdrücken lässt:

1.) Bei der gleichen Stromdichte steigt mit zunehmendem Kaligehalt des Elektrolyten die Ausbeute an Azobenzol, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. (Gesetzmässiger Einfluss der Hydroxylionenkonzentration.)

2.) Wird die Stromdichte vergrössert, so ist zur Erreichung des für diese Stromdichte bestehenden Maximums ebenfalls eine vermehrte Kalikonzentration nötig, und zwar besteht die merkwürdige Beziehung, dass Stromdichte und Kalikonzentration streng proportional verlaufen. So tritt mit 0,2 Amp. das Maximum bei einer Kalimenge von 0,6 g mit 0,4 Amp., dagegen bei einer Menge von 1,2 g und bei 0,8 Amp. erst bei einem Zusatz von 2,4 g Kali ein.

3.) Bei 0,8 Amp. und 2,4 g Kali wird das absolute Maximum der Azobenzolbildung erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte nimmt dieselbe wieder ab.

Daher steigt also bei gleichem nicht allzuhohem Kaligehalt die Ausbeute, wenn die Stromdichte bis zu einer bestimmten Höhe gesteigert wird.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich nun zunächst der Schluss ziehen, dass — da die Hydroxylionenkonzentration des Alkalis die gesetzmässige Bildung des Azobenzols bedingt — letztere direkt durch abgeschiedenes **Hydroxyl** bewirkt wird, dessen Menge wiederum direkt von der Konzentration der in Lösung befindlichen Hydroxylionen abhängt.

In ganz ähnlicher Weise scheint die Bildung der alkohollöslichen Nebenprodukte von der Hydroxylionenkonzentration abhängig zu sein, denn auch diese zeigen, obwohl nicht in so ausgeprägter Weise, bei gleicher Stromdichte (0,1 und 0,2 Amp. Stromst.) ein Maximum. Ebenso nimmt die Ausbeute darnach in gleicher Weise wie die des Azobenzols mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration der Lösung gegen Null hinab — nur mit dem sehr wesentlichen Unterschiede, dass sie bei gleicher Stromdichte praktisch bereits bei solcher Hydroxylionenkonzentration gleich Null ist, bei der eine Bildung von Azobenzol noch stattfindet.

Aber auch der letztere Vorgang findet bei sehr niedriger Stromdichte und sehr niedriger Spannung nur noch in geringem Masse statt, während gleichzeitig Sauerstoffentwicklung auftritt; hingegen wächst er bei einer darauffolgenden relativ nur geringen Erniedrigung der Hydroxylionenkonzentration (Erhöhung der Spannung) sogleich stark an.

Die vorstehenden Erscheinungen lassen auf das Vorhandensein mehrerer auf einander folgender Zersetzungspunkte schliessen, und hiemit muss gleichzeitig die Beteiligung von negativen **Ionen des Anilins** an der Elektrolyse vermutet werden. Den niedrigsten Zersetzungspunkt muss das Hydroxyl aufweisen, da bei niedrigster Spannung und grösster Hydroxylionenkonzentration starke Sauerstoffentwicklung vorhanden

ist, welche bei der Veränderung dieser Bedingung abnimmt oder ganz aufhört.

Hierauf erst beginnt die Abscheidung von Ionen aus dem Anilin und somit durch gleichzeitige Einwirkung abgeschiedener Hydroxyle die Bildung von Azobenzol entweder direkt oder wahrscheinlicher infolge primärer Entstehung von Phenylhydroxylamin, eventuell von Nitrosobenzol.

Da für letztere Reaktion nur Anilidoionen nötig sind, so läge es nahe, für die Bildung der Nebenprodukte, weil dieselbe erst bei einer höher liegenden Spannung beginnt, Mitwirkung von Anilionen anzunehmen.

Allein es hängt die Bildung dieser Nebenprodukte augenscheinlich so sehr von der jeweiligen Spannung ab, dass ihr, auch aus anderen Gründen, viel wahrscheinlicher der Einfluss der dichteren Anilidoionen-Abscheidung zu Grunde liegt. Speziell für den Anodenniederschlag ist aus der Tabelle deutlich ersichtlich, dass derselbe durchaus mit abnehmender Spannung sich verringert.

Für diese neue Anschauung der elektrolytischen Beteiligung des Anilins (daher vielleicht auch anderer den Strom sehr schwer leitender organischer Substanzen mit ursprünglich geringer Wanderungsgeschwindigkeit ihres charakteristischen Ions) sprechen noch eine Reihe anderer experimenteller Thatsachen, von denen ich nur die wichtigsten anführen möchte.

Wie der erste Versuch erweist, sind durch die Strommenge von 6000 Coulombs ca. 1,7/5—1,8 g Nebenprodukte durch die Oxydation gebildet worden; berechnet man nun die Anzahl der Hydroxyle, welche bei dieser Strommenge theoretisch abgeschieden werden, und setzt sie zu der Menge der entstandenen Nebenprodukte in Beziehung, so ergibt sich, dass gerade 3 x Hydroxyle benötigt werden, um die Verbindung $(C_6 H_4 N)$ x zu liefern.

Dies steht in sehr guter Uebereinstimmung damit, dass im Anilin 3 Wasserstoffatome leicht beweglich sind. Daher

lässt sich für diesen Vorgang folgende schematische Gleichung aufstellen:

$$x\,C_6H_7N + 3\,x\,OH = (C_6H_4N)_x + 3\,H_2O$$

Bei entsprechenden Bedingungen kann nur die Reaktion sich so gestalten, dass vier Hydroxyle auf zwei Anilinmoleküle treffen, wodurch nunmehr die Reaktionsbedingungen zur Bildung des Azobenzols begünstigt werden, ganz in Uebereinstimmung mit den Versuchen.

Die bei höherer Kalikonzentrationen zu konstatierende geringere Azobenzolausbeute hat nun ihren Grund darin, dass infolge der grossen Anzahl Hydroxylionen die Dichtigkeit der abgeschiedenen Anilidoionen sich verringert. Dadurch wird Gelegenheit zur Bildung von molekularem Sauerstoff gegeben, und gleichzeitig die Menge an Nebenprodukten verringert. Mit dieser theoretischen Entwicklung stehen die Versuchsergebnisse für die einzelnen Serien in gutem Einklang.

Aber noch ein weiteres Ergebnis lässt sich hieraus folgern: Wenn nämlich bei niederer Stromdichte und Spannung die Anilinkonzentration gesteigert wird, so beteiligen sich gegen früher wieder mehr Anilidoionen an der Reaktion, es wird also die Bildung von Azobenzol zunehmen müssen, wie auch die Bildung von Nebenprodukten. Dies ist nun in der That der Fall.

Während bei 0,1 Amp. und 2,4 g Alkali mit 10 g Anilin nur 0,075 g Azobenzol entsteht und die Summe der Nebenprodukte gleich Null ist, bilden sich mit 50 g Anilin gegen fünf mal so viel nämlich 0,32 g und gleichzeitig treten Nebenprodukte in einiger Menge auf, während mit 100 g Anilin 0,55 g erhalten werden, und die Nebenprodukte schon beträchtliche Zunahme erfahren. Hier lässt sich sogar Amidophenol in nicht unbedeutender Menge nachweisen, welches wahrscheinlich aus Phenylhydroxylamin entsteht, dessen Bildung hier durch die grosse Menge Anilin begünstigt sein mag.

Es ist noch interessant zu konstatieren, wie durch die Erhöhung der Anilinmenge die bei der Elektrolyse auftretende

Spannung grösser wird, als bei den normalen Anilinmengen. Dies lässt sich sehr einfach dadurch erklären, dass die Dissociation des Kalis zurückgedrängt wird. Im Zusammenhalt damit wird das Verhältnis der konkurrierenden Hydroxyl- und Anilidoionen zu Gunsten der Azobenzolbildung verändert.

Von Interesse ist vielleicht noch, dass auch bei Anwendung von 3 g Anilin bei 0,8 Ampère und 2,4 g Kali das Auftreten von Amidophenol konstatiert werden konnte. Dasselbe verdankt seine Entstehung wohl den oben erläuterten günstigen Verhältnissen, welche in diesem Falle für die Bildung von Phenylhydroxylamin gegeben sind, in zweiter Linie der geringeren Kondensationsmöglichkeit desselben mit Anilin, da dessen Konzentration sehr klein ist.

Dieser günstige Einfluss der erhöhten Anilinkonzentration auf die Azobenzolausbeute besteht aber nur bei niederer Stromdichte, bei höherer tritt wieder eine Abnahme der Azobenzolbildung ein, welche sich auf die Zurückdrängung der Kalidissociation und auf andere, nicht direkt ersichtliche Umstände zurückführen lässt. Dass bei Verwendung von 50 g Anilin und 0,8 Amp. Stromstärke bei 4,8 g Kalizusatz die Azobenzolmenge gegenüber dem Versuch mit 10 g Anilin bei sonst gleichen experimentellen Verhältnissen kaum geringer geworden ist, erklärt sich einfach dadurch, dass die Hydroxylkonzentration hier schon eine Höhe besitzt, bei welcher das Verhältnis der reagierenden Reste nicht wesentlich mehr verändert erscheint.

Es ist auch die Wirkung von atomistischem Sauerstoff auf Anilin und die anderen in der Lösung vorhandenen Produkte unter Umständen von Belang. Wenigstens scheint dies daraus hervorzugehen, dass die Nebenprodukte mit wachsender Stromdichte und zwar von 0,2 Amp. ab, wo schon Sauerstoffgas in relativ erheblicher Menge entsteht, ihren Charakter stark verändern, und dass bei 0,4 Amp. eine bedeutende Vermehrung dieser Nebenprodukte eintritt.

Para-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$.

Als Ausgangsmaterial diente technisches Para-Phenylendiamin, welches nach einmaliger Umkristallisation aus Alkohol den Smp. 140—141° zeigte. Es wurden wieder 10 g des Amins zur Elektrolyse benützt.

1. Versuch.

Kalizusatz 1,2 g. — Stromstärke 0,1 Amp. — Spannung 21 Volt. — Strommenge $1^2/_3$ Amp.-Stunden.

Der Elektrolyt färbte sich während der Elektrolyse dunkelrot; an der Anode schied sich ein schwarzer Niederschlag ab.

Nach beendigter Elektrolyse wurde der Elektrolyt filtriert und der Filterrückstand mit Alkohol und Wasser nachgewaschen. Dieser Rückstand sowie Anodenniederschlag nehmen nach dem Trocknen eine vollkommen schwarze Farbe und pulverige Beschaffenheit an. Das Gewicht betrug 0,25 g. Das Filtrat wurde mit demjenigen der weiteren Versuche zusammen verarbeitet.

2. Versuch.

Kalizusatz 1,2 g. — Stromstärke 0,8 Amp. — Spannung 11 Volt.

Es traten dieselben Erscheinungen auf wie beim ersten Versuch, nur war die erhaltene Menge des sonst gleichen Niederschlages grösser als im ersten Falle.

3. Versuch.

Kalizusatz 0,3 g. — Stromstärke 0,2 Amp. — Spannung 30 Volt. — Elektrolysendauer $^5/_6$ Amp.-Stunden.

Der Filterrückstand bestand diesmal aus 0,44 g eines homogen aussehenden Kristallpulvers von metallisch grünem Oberflächenschimmer.

4. Versuch.

Kalizusatz 0,3 g. — Stromstärke 0,1 Amp. — Spannung 12—13 Volt. — Elektrolysendauer 0,6 Amp.-Stunden.

In diesem Falle war die Ausbeute an alkoholunlöslichem Produkt ebenfalls eine gute; jedoch sind die grünlich schimmernden Kriställchen mit einem roten Körper untermischt.

5. Versuch.

Kalizusatz 0,15 g. — Stromstärke 0,4 Amp. — Spannung 60 Volt.

Zunächst entstand hiebei ein ziemlich ähnliches Produkt wie beim 3. Versuch, als aber die Stromstärke auf 0,8 Amp. erhöht wurde, bildete sich ein schwarzer Niederschlag an der Anode.

6. Versuch.

Kalizusatz 0,15 g. — Stromstärke 0,4 Amp. — Spannung 60 Volt.

Besonders zu Beginn der Elektrolyse, wo für gute Kühlung gesorgt war, entstand ein ziemlich günstig aussehendes Anodenprodukt.

In ähnlicher Weise wurden noch weitere Versuche durchgeführt, um genügend Material für die chemische Untersuchung zu erhalten. Dabei musste mit besonderer Aufmerksamkeit auf die Gewinnung solchen Produktes geachtet werden, das möglichst durch Kristallisation und metallischen Glanz sich auszeichnete. Denn bei der Schmelzpunktbestimmung konnte beobachtet werden, dass gerade die höchstschmelzneden Körper diese äusseren Eigenschaften besassen. Dieses Verfahren musste ich schon deswegen einhalten, weil eine Reinigung der anderen Produkte durch Lösungsmittel oder Umkristallisieren nicht ausgeführt werden konnte.

Untersuchung des Anodenniederschlages.

Die Schmelzpunkte der so isolierten Produkte liegen zwischen 247 – 255°; durch Auskochen der niedriger schmel-

zenden Körper mit Alkohol liess sich der Smp. kaum um mehr als ein Grad erhöhen. Zur Charakterisierung des erhaltenen Körpers verwendete ich daher nur ein Produkt vom Smp. über 250°, zur Elementaranalyse den nur in kleiner Menge erhaltenen Körper vom Smp. 254—255°.

Die Eigenschaften dieses nach Möglichkeit gereinigten Produktes waren folgende:

Der Smp. liegt bei 255°. In Alkohol ist der Körper mit roter Farbe schwer löslich, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ebenfalls schwer oder nicht löslich. Auch in Alkalien löste er sich nicht. Während er in verdünnter Salzsäure in der Kälte beinahe unlöslich erscheint, löst er sich beim Behandeln mit heisser, mässig konzentrierter Salzsäure ziemlich leicht und vollständig mit tief violetter, metallisch glänzender Farbe auf.

In konzentrierter Salzsäure ist das entstandene violette Salz schwer löslich. Verdünnt man eine heisse konzentrierte Lösung des Körpers in Salzsäure oder Schwefelsäure immer mehr mit Wasser, so wird die ursprünglich violette Farbe erst rot, dann braungelb und schliesslich fast farblos. Bei der Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich dieselbe intensiv azobraun. Verdünnt man mit Wasser, so wird die Lösung braungelb und bei weiterem Verdünnen wieder beinahe farblos. Bei den verunreinigten Produkten treten hiebei vorübergehend violette Nuancen auf, welche bei starker Verdünnung vorherrschen. Wie die spätere Untersuchung ergibt, handelt es sich hier wahrscheinlich um hydroxylhaltige Beimengungen.

Das bisher geschilderte Verhalten des Körpers, sowie seine Entstehungsweise deuten auf die Konstitution eines amidierten Disazokörpers hin. Deshalb versuchte ich, denselben durch Reduktion mit Zinnchlorür und mässig konzentrierter Salzsäure nach Witt[1]) zu spalten.

[1]) Witt, Ber. 21, 3471.

Gegen ein Gramm der von 249—250° schmelzenden Substanz wurde mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, dann mit Wasser etwas verdünnt, bis alles in Lösung gegangen war, und hierauf die berechnete Menge salzsaurer Zinnchlorürlösung hinzugefügt, worauf nochmals kurz bis zum Sieden erhitzt wurde. Es trat rasch Entfärbung der tief violetten Lösung ein; die Flüssigkeit zeigte schliesslich nur noch eine schmutzig braungrüne Nuance. Nachdem die salzsaure Lösung alkalisch gemacht war, wurde sie ausgeäthert, der rosagefärbte Aetherauszug getrocknet und sodann abdestilliert. Es hinterblieben dabei teils diamantglänzende, teils weisse, an der Luft sich sehr bald rot färbende Blättchen in nahezu quantitativer Ausbeute, welche ohne Umkristallisation den Smp. 139° zeigten. Somit war glatt Para-Phenylendiamin zurückgebildet worden. Der untersuchte Körper muss demnach ein Diamidodisazokörper sein, im Gegensatz zu dem von Bandrowski [1]) auf anderem Wege durch Oxydation von Phenylendiamin erhaltenen Tetramidodiphenylazophenylen, welches mit Zinn- und Salzsäure nur eine Leukoverbindung liefert. Die äusserliche Aehnlichkeit dieser beiden durch verschiedene Oxydation des Para-Phenylendiamins erhaltenen Körper ist jedoch eine sehr grosse, und auch die Elementaranalysen vermögen nicht vollkommen zu entscheiden.

Obiges Azophenylenderivat bildet ebenfalls metallisch grün schimmernde Nädelchen, welche unter dem Mikroskop genau ebenso granatrot durchscheinen, wie der bei der elektrolytischen Oxydation entstandene Körper.

Während Bandrowski den Smp. 231° angibt, erhielt ich bei einer zum Vergleiche unternommenen Herstellung ein Produkt von dem Smp. ca. 246°, doch überzeugte ich mich bald, dass zwischen diesem und dem Elektrolysenprodukte in der That eine Schmelzpunktdifferenz von ca. 9° liegt. Schwer-

[1]) Bandrowski, Ber. 27, 480.

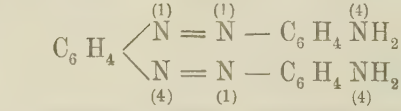
wiegender als dieser Unterschied ist, dass ich trotz neunmaliger, auf verschiedene Arten ausgeführter Reduktionsversuche den Bandrowski'schen Körper nicht zu spalten vermochte. Die Spuren von Phenylendiamin und Amidophenol, welche ich hiebei erhielt, sind wahrscheinlich einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben. Da der durch elektrolytische Oxydation entstandene Körper hiegegen leicht und glatt gespalten wird, ist hiedurch die verschiedenartige Konstitution beider Körper genügend bewiesen.

Die geringe Menge des durch nochmaliges Auslaugen mit warmem Wasser, Alkohol und Aether möglichst gereinigten Anodenproduktes (Smp. 255°) genügte nur noch für eine Stickstoffbestimmung.

0,1832 g Substanz gaben bei 22° C. und 720,2 mm 32,5 ccm Stickstoff.

Das entspricht einem Stickstoffgehalt des Körpers von 26,23 %; für den Disazokörper $C_{18} H_{16} N_6$ berechnen sich 26,58 % N, so dass in Anbetracht der Schwerverbrennlichkeit dieses Körpers genügende Uebereinstimmung mit der Theorie besteht. Auch eine Elementaranalyse lieferte gut stimmende Zahlen; leider gingen die Analysenresultate verloren.

Dem Körper kommt deshalb auf Grund seiner Eigenschaften und Entstehungsweise folgende Konstitution zu:



Aussenständig symmetrisches
Paradiamidoparadisazobenzol.

Weiterhin wurde noch versucht, diesen Amidodisazokörper zu acetylieren.

Anodenprodukt vom Smp. 251—252° wurde mit viel Eisessig etwa 2 Stunden am Rückflusskühler bei Wasserbad-

temperatur erwärmt, wobei die anfangs tief violette Färbung allmählich in eine rote umschlug. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit mit Wasser vorsichtig überschichtet und über Nacht stehen gelassen. Danach hatten sich kleine rote Nädelchen ausgeschieden, welche nach dem Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether den Smp. 298° zeigten. Sie sind in Alkohol schwer und in Aether fast gar nicht löslich.

Die geringe Substanzmenge reichte nur für eine Stickstoffbestimmung hin, die nachfolgende Zahlen ergab:

0,1578 g Substanz lieferten bei 720 mm Luftdruck und 26,5° C. 24 ccm Stickstoff, entsprechend 16,75 % Stickstoff.

Für das Tetracetat des Diamidodisazobenzols würde sich 17,36 %, für ein Diacetat hingegen 21,0 % Stickstoff berechnen. Jedoch ist es ganz unwahrscheinlich, dass sich hiebei ein Tetracetat gebildet hat; eine weitere Aufklärung konnte wegen Substanzmangel nicht herbeigeführt werden.

Untersuchung des Elektrolytfiltrates.

Ausser dem vorher beschriebenen Körper haben sich bei der Elektrolyse des Para-Phenylendiamins noch andere Produkte gebildet, welche sich in dem alkoholischen Filtrat des ersten Körpers vorfinden. Die Verarbeitung der Filtrate, welche bei den einzelnen Versuchen erhalten wurden, führte ich, da beim direkten Ausfällen mit Wasser sehr schlecht filtrierende Niederschläge erhalten wurden, folgendermassen aus: Von der alkoholischen Flüssigkeit wurde ein Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand in der Wärme mit viel heissem Wasser versetzt und über Nacht langsam erkalten gelassen. Hiedurch schied sich ein grob krystallinisches, nunmehr leicht zu filtrierendes Pulver ab, das noch viel Phenylendiamin enthielt. Das letztere wurde durch oftmaliges Ausziehen mit heissem Wasser zum grössten Teil entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag gab sich durch sein Verhalten

gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, sowie durch die beim Behandeln mit Säuren auftretenden Farbreaktionen als ein Gemenge verschiedener Produkte zu erkennen. Beim Behandeln der alkoholischen Substanzlösung mit sehr verdünnter Salzsäure entstand zuerst eine tief grüne Färbung, welche bei weiterem Salzsäurezusatz rasch in rot überging. Diese äusserst charakteristische Reaktion auf Para-Diamidoazobenzol veranlasste mich, die ganze Substanzmenge in einem dem Soxhlet'schen ähnlichen Extraktionsapparat mit Aether zu extrahieren, nachdem ich zuvor noch durch Ausziehen mit wenig Aether das immer noch vorhandene Phenylendiamin völlig entfernt hatte.

Der Aetherauszug hinterliess nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers kristallinische Aggregate von gelber, rötlich gelber, bis schwärzlicher Färbung, welche zerrieben ein gelbes Pulver darstellten.

Durch Umkristallisation aus Alkohol und schliesslich durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol-Wassergemisch erhielt ich bis zu 2 cm lange Nadeln vom Smp. 245—245,5°, die jedoch bei 241° schon etwas zu sintern begannen. In der Literatur[1]) ist für Para-Diamidoazobenzol der Smp. 241° angegeben. Auch ist das elektrolytisch erhaltene Produkt in Alkohol wohl löslich, jedoch nicht gerade leicht, wie an derselben Stelle mitgeteilt wird. Eine Stickstoffbestimmung ergab für 0,2142 g Substanz bei 714,4 mm Barometerstand und 15,3° C. 49,2 ccm Stickstoff, entsprechend 25,99 %. Die Theorie verlangt für die Formel $C_{12} H_{12} N_4$ 26,42 % Stickstoff.

Die Uebereinstimmung lässt sich jedoch noch als genügend betrachten. Die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit dem bereits beschriebenen überein. Er ist leicht sublimirbar und die Nädelchen nehmen, an feuchter Luft liegend, einen stahlblauen Reflex an. Es war demnach durch die elektro-

[1]) Nölting, Binder, Ber. 20, 3016.

lytische Reaktion aussser dem beschriebenen Disazokörper noch der folgende Azokörper entstanden:

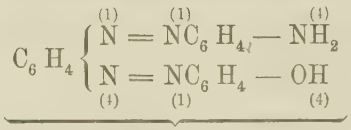
$$\underbrace{H_2\overset{(4)}{N}C_6H_4-\overset{(1)}{N}=\overset{(1)}{N}-C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2}$$

Diparadiamidoazobenzol.

Das alkohollösliche Produkt, welches beim Extrahieren mit Aether zurückgeblieben war, stellt ein rotbraunes, stark rotstichiges Pulver dar. Beim Behandeln desselben mit Alkohol blieb ein nicht unbeträchtlicher, darin schwer löslicher Rückstand, was die Vermutung zulässt, dass nur die Gegenwart des gelösten Phenylendiamins in dem ursprünglichen alkoholischen Filtrat des Elektrolyten diese Lösung bewirkt haben kann.

Als ich den erhitzten alkoholischen Auszug, welcher diese schwer lösliche Substanz zurückgelassen hatte, mit etwas Wasser verdünnte, und dann langsam erkalten liess, schieden sich zahlreiche dunkelrote Nädelchen ab, welche zerrieben ein dunkel violettes Pulver darstellen. Dasselbe löst sich ziemlich leicht mit roter Farbe in Alkohol und schmilzt bei 300° noch nicht. Seine Salze scheinen sehr unbeständig zu sein, weshalb es sich wahrscheinlich um eine schwache Base handelt. Beim Verdünnen der Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure wird diese violett gefärbt, welche Farbe bei weiterer Verdünnung wieder verschwindet. In Alkalien ist der Körper unlöslich. Die Reduktion desselben mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab als Reduktionsprodukt stark nach Amidophenol riechende Blättchen, welche sich an der Luft sofort rotbraun und braun färbten; ihr Smp. war 132—133°. Durch die erhaltenen Reaktionen mit Chlorkalk und Ferrichlorid konnte ein Gemisch von überwiegend Para-Phenylendiamin mit Amidophenol konstatiert werden. Nach diesem Verhalten scheint der Körper ein Amidooxydisazobenzol zu sein. Diese Auffassung wird durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt, welche bei 724 mm Barometerstand und 20° C. 83,9 ccm = 22,34% Stickstoff ergab. Die Formel obigen Körpers, $C_{18}H_{15}N_5O$,

verlangt 22,22 %. Dem Körper kommt auf Grund dieser Resultate sowie seiner Bildungsweise daher folgende Konstitution zu:



Aussenständig symmetrisches
Paraamidoparaoxyparadisazobenzol.

Der ziemlich geringfügige Rückstand, welcher beim Ausziehen mit Alkohol auf dem Filter verblieben war, ist nicht von einheitlicher Beschaffenheit, denn bei weiterem Extrahieren eines Teiles mit heissem Alkohol hinterblieb schliesslich in geringer Menge ein in Alkohol kaum mehr lösliches braunes Pulver, das bei der Reduktion Amidophenol lieferte. Eine weitere Untersuchung war mangels Substanz nicht möglich, doch erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass der Körper ein Paradioxydisazobenzol darstellte.

Ortho-Phenylendiamin $C_6H_4\langle^{NH_2\ (1)}_{NH_2\ (2)}$

Versuch.

Angewendet: 10 g Phenylendiamin in 300 ccm Alkohol. — Kalizusatz 0,2 g. — Stromstärke 0,4 Amp. — Spannung 60 Volt. Es wurde gut gekühlt.

Die Stromstärke sinkt bald auf 0,3 Amp. und nimmt dann von selbst langsam wieder zu. Am positiven Pol scheidet sich sehr bald ein ockergelber, kompakter Körper ab, welcher sich an der Luft rasch dunkler färbt und, auf Thon getrocknet, ein körniges braungelbes Pulver bildet. In ca. 1¾ Amp.-Stunden erhielt ich 0,6—0,65 g dieses Körpers.

Das Filtrat von diesem Versuche unterwarf ich weiter der Elektrolyse, setzte aber wegen zu hoher Spannung noch

ca. 0,1 g Kali zu; die übrigen Bedingungen blieben unverändert.

Bald wurde nun der Anodenniederschlag sehr dicht und schwarz gefärbt, wohl teilweise infolge der zur Mitwirkung gelangten, im Elektrolyten bereits entstandenen Stoffe; ich musste den Versuch daher nach ca. $1^1/_4 - 1^1/_2$ Amp.-Stunden unterbrechen. Es waren wiederum 0,54 g eines schwärzlich gelben Niederschlages gebildet worden.

Bei einem anderen Versuch, den ich mit 3 g o-Phenylendiamin in 150 ccm Alkohol gelöst unternahm, betrugen die Stromstärke, auf die gleiche Oberfläche gegenüber dem vorigen Versuch bezogen, ca. 0,8 Amp., der Kalizusatz 0,5—0,6 g und die Klemmenspannung 55 Volt. Hiebei entstand ziemlich wenig eines schwarzen Niederschlages, der zur Untersuchung unbrauchbar war. Im Filtrate des Elektrolyten scheinen reichliche Mengen eines anderen Körpers vorhanden zu sein.

Untersuchung des Anodenniederschlages.

Da das beim ersten Versuch erhaltene reinste Produkt wenigstens zu einer Stickstoffbestimmung ausreichen musste, konnten nur wenige Reaktionen damit angestellt werden.

Der Körper ist unlöslich im Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit Alkohol oder mit Wasser tritt schwache Gelbfärbung ein, wahrscheinlich infolge einer Beimengung. In verdünnter Salzsäure löste er sich rasch vollständig auf; die Lösung war rötlichbraun gefärbt mit einem grünlichen Stich. In Alkali hingegen ist der Körper auch beim Erhitzen vollständig unlöslich. Sein Smp. und Zersetzungspunkt liegt bei 274°. Die weiteren Reaktionen konnten nur mehr mit dem unreineren Produkt vom zweiten Versuch ausgeführt werden. Dasselbe gibt bei dem Lösungsversuch in verdünnter Salzsäure eine unreine, schwer zu bezeichnende Färbung, welche sich überdies mit weiterem Salzsäurezusatz verändert. Aehnlich verhält sich

der Körper beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure, worin zunächst ein brauner grünstichiger Niederschlag hinterblieb, während bei der Verdünnung völlige Lösung mit undefinierbarer, schwacher Färbung eintrat.

Nach der Reduktion mit Zinnchlorüre und Salzsäure war die Lösung noch stark grün gefärbt; zum Vergleich wurde eine geringe Menge vom ersten Versuch reduziert; die saure Lösung war hier nach der Reduktion nur sehr schwach grünlichblau gefärbt. Beim Uebersättigen der reduzierten Flüssigkeit mit Alkali wurde die obige Lösung ziemlich entfärbt. Der getrocknete Aetherauszug hinterliess nur eine sehr geringe Menge eines etwas nach Amidophenol riechenden, sich an der Luft sehr dunkel färbenden Körpers, der bei ca. 60° zu schmelzen begann und bei etwas über 80° vollständig schmolz. Mit konzentrierter Ferrichloridlösung lieferte derselbe die für salzsaures o-Phenylendiamin charakteristische Diamidophenazinchlorhydrat-Reaktion, rubinrote Nädelchen, jedoch erst nach einigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit. Die geringe Substanzmenge war in Chloroform leicht löslich, was ebenfalls dem o-Phenylendiamin entspricht, doch ist zu bemerken, dass die erhaltene Ausbeute von o-Phenylendiamin im Vergleich zu der angewandten Substanzmenge eine äusserst unbefriedigende war. Ob daher das Reaktionsprodukt von einer Verunreinigung herrührt, oder ob der vielleicht doch vorhandene Disazokörper durch Reduktion zum grössten Teil eine Umlagerung erfährt, wie es nach anderweitigen Versuchen[1]) leicht möglich erscheint, soll hier nicht entschieden werden.

Eine Stickstoffbestimmung mit der vom ersten Versuch stammenden Substanz, die möglichst vor Luft geschützt und mit verschiedenen Lösungsmitteln gut ausgewaschen, sodann bei höherer Temperatur im Wasserstoffstrom getrocknet wurde,

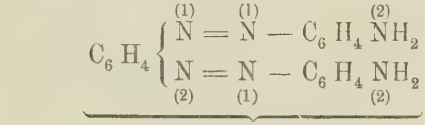
---

[1]) P. Jacobson, Ber. 25, 992; Ber. 29, 2680.

ergab für 0,1467 g Substanz 35,8 ccm Stickstoff bei 718,4 mm Druck und 21,5°, entsprechend 26,14% Stickstoff.

Für die Formel $C_{18} H_{16} N_6$ berechnen sich 26,58% Stickstoff.

Die Uebereinstimmung ist zwar nicht sehr gross, doch dürfte sehr wahrscheinlich sein, dass der vorliegende Körper folgende Konstitution besitzt:



Aussenständig symmetrisches
Diorthodiamidoorthodisazobenzol.

Untersuchung des Elektrolytfiltrates.

Aus dem Filtrat von der Elektrolyse wurde der Alkohol grösstenteils abdestilliert, der Rückstand heiss mit Wasser verdünnt und langsam erkalten gelassen. Es schieden sich beim zweiten Versuch quadratisch aussehende gelbe Blättchen in geringerer Zahl, bei dem weiter beschriebenen Versuch aber eine grosse Menge gelber Nadeln ab. Der ausgeschiedene Niederschlag, welcher sich sehr schlecht filtrieren liess, wurde auf dem Filter mit heissem Wasser mehrmals ausgewaschen und danach mit Aether ausgezogen. Es verblieb hiebei ein bräunlich violetter Rückstand, welcher infolge seiner geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte, und vielleicht dem analogen Rückstand bei der Para-Phenylendiamin-Oxydation entspricht.

Die metallisch grün fluoreszierende ätherische Lösung hinterliess beim Abdestillieren einen gelben bis roten, teils kristallinischen, teils kristallisierten Rückstand, welchen ich durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol (gelbe Nadeln) reinigte.

Nachdem sich der Schmelzpunkt 130° als konstant erwies, konnte ich eine Stickstoffbestimmung vornehmen, welche für 0,1829 g Substanz bei 713,6 mm Druck und 16° C. 44,2 ccm Stickstoff entsprechend 26,38 % Stickstoff ergab. Für das vermutete Ortho-Diamidoazobenzol berechnen sich 26,42 % Stickstoff. Die Uebereinstimmung ist also eine vollkommene, und der Verbindung kommt demnach folgende Konstitution zu:

$$\underbrace{H_2\,{}^{(2)}NC_6\,H_4 - N = {}^{(1)}N - {}^{(1)}C_6\,H_4\,{}^{(2)}NH_2}.$$

Diorthodiamidoazobenzol.

Im folgenden sind die Eigenschaften dieses noch nicht beschriebenen Körpers angegeben:

Der Smp. liegt bei 130°. Er löst sich leicht in Alkohol, leichter als die entsprechende Para-Verbindung. Die Lösung fluoresziert an der Oberfläche grün und gelb, noch stärker die ätherische Lösung; im Aether ist der Körper leicht löslich. Seine Kristallisationsfähigkeit aus Aether (Nädelchen) ist viel bedeutender als die der etwas weniger leicht löslichen Para-Verbindung. Die Oberflächenfarbe der auskristallisierten oder noch mehr der kristallinischen Substanz schwankt zwischen citronengelb (als durchsichtige breite Nadeln, besonders wenn dieselben sublimiert erhalten wurden) und orange- bis ziegelrot; die Fluoreszenz der Lösungen scheint stärker zu sein als die der Para-Verbindung.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine gold- bis braungelbe Lösung, die beim Verdünnen zuerst rot und dann bald entfärbt wird. Erwärmt man mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine grüne Lösung, welche auch beim Verdünnen grün bleibt.

Verdünnte Salzsäure löst mit hell karmoisinroter Farbe mit gelblichem Stich; es tritt kein Farbenwechsel wie bei der Para-Verbindung ein.

Meta-Phenylendiamin $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\ (1)\\NH_2\ (3)\end{matrix}$

1. Versuch.

10 g reines M-Phenylendiamin wurden in 300 ccm 96 % Alkohol gelöst. — Kalizusatz 0,2 g. — Stromstärke 0,3 Amp. — Klemmenspannung 60 Volt.

Die Stromstärke hat nach 1—1½ Zeitstunden um circa 0,04 Amp. zugenommen. An der Anode scheidet sich eine schwammige, lockere, graugelbe Masse ab, welche sich an der Luft sofort bräunt, noch viel rascher als das o-Diamidodisazobenzol. Die Produkte wurden daher diesmal in kürzeren Zwischenräumen von der Anode entfernt, um Weiteroxydation möglichst zu verhindern.

Nach längerer Zeit erhöhte ich die Stromstärke auf 0,5 – 0,6 Amp. Das hiebei erhaltene Produkt ist von dunklerem Aussehen.

2. Versuch.

Kalizusatz 0,6—0,7 g. — Stromstärke 0,6 Amp. — Klemmenspannung 43 Volt.

Anfangs entsteht noch viel gelber Niederschlag, der bald einem dunkleren weicht. Auch färbte sich der Elektrolyt bald dunkelbraun, während beim ersten Versuch die Flüssigkeit ziemlich hell und von der gleichen Farbe geblieben war.

Ausserdem wurden noch mehrere ähnliche Versuche ausgeführt, welche kein besonderes Interesse darbieten.

Untersuchung des Anodenniederschlages.

Der durch Ausziehen mit verschiedenen Lösungsmitteln möglichst gereinigte Anodenbeschlag schmilzt noch nicht bei 300°.

In Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist er nicht oder doch nur spurenweise löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich anscheinend nur

schwer und zeigt hierin schmutzige Farbtöne, beim Verdünnen tritt erst schmutzig braune Lösung und bei weiterem Wasserzusatz rasch Entfärbung ein.

Eine mit dem reinsten Produkte vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab für 0,1415 g bei 718 mm Druck und 21,5° 33 ccm Stickstoff entsprechend 26,08 %; für die erwartete Formel $C_{18} H_{16} O_6$ berechnen sich jedoch 26,58 % N.

Die Uebereinstimmung ist daher nicht sehr zufriedenstellend. Versuche, den Körper mit Zinn und Salzsäure reduzierend zu spalten, hatten ein analoges Resultat wie beim Anodenprodukt des o-Phenylendiamins; es war stets nur eine minimale Menge Meta-Phenylendiamin zurückgebildet worden, das hauptsächlich durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure charakterisiert wurde. Deshalb kann auch diesem Körper nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die folgende Konstitution zuerkannt werden:

$$C_6 H_4 \begin{cases} \overset{(1)}{N} = \overset{(1)}{N} - C_6 H_4 NH_2 \ (3) \\ N = N - C_6 H_4 NH_2 \ (3) \\ \underset{(3)}{} \quad \underset{(1)}{} \end{cases}$$

Aussenständig symmetrisches
Dimetadiamidometadisazobenzol.

Untersuchung des Elektrolytfiltrates.

Aus dem Filtrat des Elektrolyten wurde zum grössten Teil der Alkohol abdestilliert, der noch warme Rückstand mit heissem Wasser verdünnt und über Nacht erkalten gelassen. Der schlecht filtrierende Niederschlag, welcher sich gebildet hatte, wurde zur Entfernung des beigemengten m-Phenylendiamins sehr oft mit heissem resp. mit alkoholhaltigem Wasser ausgelaugt. Den harzigen Rückstand zog ich nach einigen erfolglosen Kristallisationsversuchen fraktioniert mit Alkohol aus, bis schliesslich nur noch ein in Alkohol nur mehr wenig lösliches braunes Pulver in sehr geringer Menge zurückblieb;

eine weitere Charakterisierung desselben musste der geringen Quantität wegen unterbleiben.

Der erste Alkoholauszug lieferte nach dem Abdunsten einen zwischen 60° und 91° schmelzenden braunen harzartigen Rückstand, in welchem kleine Kryställchen eingebettet waren. Nur durch öfteres Ausziehen mit verdünntem Alkohol gelang es, als Rückstand ein braunes kristallinisches Pulver zu erhalten, welches zwar bei 168—170° etwas zu sintern begann und sich über 200° stärker bräunte, jedoch erst bei ca. 298° vollständig unter Zersetzung geschmolzen war. Wegen der zu geringen Substanzmenge musste eine Elementaranalyse unterbleiben; der Körper scheint nach obiger Schmelzpunktbestimmung nicht völlig einheitlich zu sein. Er gab folgende Reaktionen:

In konzentrierter Schwefelsäure bleibt ein brauner Niederschlag bestehen, der beim Verdünnen sich mit brauner Farbe löst, welche Lösung sich jedoch bei weiterer Verdünnung rasch entfärbt. In Natriumhydroxyd oder wässeriger Ammoniaklösung entsteht in der Kälte schwache Gelbfärbung, beim Erwärmen tritt teilweise Lösung mit brauner Farbe ein. Die reduzierende Spaltung nach Witt ergab ein der angewandten Substanzmenge entsprechendes Reduktionsprodukt, welches hauptsächlich auf Grund des Verhaltens zu salpetriger Säure sowie durch seinen Geruch und seine Luftunbeständigkeit auf Meta-Phenylendiamin hinwies.

Infolge dieses Verhaltens — der Körper zeigt ferner auch bei seiner Isolierung eine gewisse Analogie mit dem p-Amido-p-Oxydisazobenzol — scheint obigem noch verunreinigten Körper wahrscheinlich die Konstitution eines

$$C_6H_4\begin{cases} N=N-C_6H_4NH_2 \\ N=N-C_6H_4OH \end{cases}$$

Aussenständig symmetrisches
Metaamidometaoxymetadisazobenzols

zuzukommen.

Der durch fraktioniertes Ausziehen mit Alkohol erhaltene zweite Auszug von dem alkohollöslichen Elektrolysenprodukt ergab nach dem Abdestillieren des Alkohols eine braune harzige Schmiere; die hiemit angestellten Kristallisationsversuche blieben erfolglos, auch die weitere Untersuchung desselben ergab kein bestimmtes Resultat. Trotzdem ist es wohl wahrscheinlich, dass auch das so unbeständige Metadiamidoazobenzol durch die Elektrolyse gebildet wurde und hierin enthalten war.

Para-Amidodimethylanilin $C_6H_4 \begin{cases} NH_2\ (1) \\ N(CH_3)_2\ (4) \end{cases}$

Die aus p-Nitrosodimethylanilin durch Reduktion in nicht sehr befriedigender Ausbeute erhaltene Amidodimethylanilin stellte eine bei 42° schmelzende, weisse, oberflächlich jedoch violett gefärbte, strahlig kristallisierte Masse dar.

Versuch.

Ca. 7 g Amidodimethylanilin wurden in 210 g 96prozentigen Alkohol gelöst. — Kalimenge 0,2 g. — Stromstärke, bezogen auf die Oberfläche der früheren Versuche ca. 0,3 Amp. — Klemmenspannung ca. 50 Volt. — Elektrolysendauer ca. $1^1/_2$ Zeitstunden.

Nach etwa 1 Stunde wurde der Versuch unterbrochen. An der Anode hatte sich ein starker kristallinischer gelber Beschlag gebildet, der sich an der Luft rasch dunkel färbte.

Der bei der weiteren Elektrolyse entstandene Niederschlag war von ganz ähnlicher Beschaffenheit.

Das gelbe Produkt lieferte sogleich den Smp. 265—266°, welcher für das zu erwartende Tetramethyldiamidoazobenzol (Smp. 266°) vollständig stimmt. Eine kleine Menge der Sub-

stanz färbt konzentrierte Essigsäure zuerst blau und bei weiterer Lösung wunderschön blaugrün bis smaragdgrün. Dies ist eine charakteristische Reaktion für obigen Körper. Das Pikrat gab eine laubgrüne Lösung, welche ebenfalls hiefür charakteristisch ist.

Dem entstandenen Körper kommt also die Konstitution

$$\underbrace{(CH_3)_2\overset{(4)}{N}-C_6H_4-\overset{(1)}{N}=\overset{(1)}{N}=C_6H_4\overset{(4)}{N}(CH_3)_2}$$

Tetramethylparadiamidoazobenzol

zu, wie die Bildungsweise voraussehen liess.

Das Filtrat vom ersten elektrolytischen Oxydationsversuche wurde noch zu verschiedenen kleinen Versuchen mit sehr veränderten Bedingungen benützt. Es entstand stets der oben schon beschriebene Körper, welcher jedoch unter gewissen Strombedingungen öfters etwas verunreinigt war.

Die schliessliche Untersuchung des Filtrates ergab ebenfalls Tetramethyldiamidoazobenzol. Daneben liessen sich Spuren von noch zwei anderen Körpern nachweisen, welche auf Grund ihrer Reaktionen die im D. R.-P. Nr. 61504[1]) beschriebenen Farbstoffe darzustellen scheinen.

---

[1]) Friedländer, Teerfarbstoffe S. 400.